

P - 11.085.-

Case Nº C. 14.007.-

209920 9986



24 JUN. 1953

24 JUN. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de RICHARD ANDREW OGG, JR. y JAMES DANIEL RAY,
de nacionalidad americana, residentes en Atherton, el 12,
y en Santa Clara el 22, ambos en California, Estados
Unidos de América, por:

" UN METODO DE RECUPERAR OXIDOS DE NITRO-
GENO DILUIDOS DE MEZCLAS GASEOSAS ".-

El presente invento se refiere a la recu-
peración de óxidos de nitrógeno, en forma concentrada, a
partir de mezclas gaseosas. En los métodos de fabricación
de los óxidos de nitrógeno, que implican la fijación direc-
ta del nitrógeno atmosférico, tal como el proceso de fija-



209986

5 ción nitrogenica de Wisconsin o el proceso del arco eléctrico, los óxidos resultantes de nitrógeno están diluidos en amplias cantidades de nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, etc. y usualmente ascienden a menos del 3% en volumen de la mezcla total.

10 Un objetivo del presente invento consiste en proporcionar un método eficaz de acción rápida y económico, de recuperación de los óxidos de nitrógeno, en forma concentrada, a partir de una mezcla del tipo antes mencionado.

15 Uno de los métodos empleados para aislar los óxidos de nitrógeno de tales mezclas gaseosas, consistía en poner dichas mezclas gaseosas en íntimo contacto con absorbentes alcalinos, usualmente hidróxidos o carbonatos, que resultan eficaces para absorber óxidos de nitrógeno de una valencia positiva superior que la del óxido nítrico de la mezcla. La mayor porción, con mucho, de los óxidos de nitrógeno contenidos en los gases de combustión efluyentes de un horno de arco, un horno de fijación nitrogenica Wisconsin o análogos, se presenta en forma de óxido nítrico (NO) que, en sí mismo, no reacciona rápidamente con absorbentes alcalinos. Se ha propuesto, por consiguiente, incluir en los métodos para la recuperación de óxidos del nitrógeno desde mezclas gaseosas del tipo antes citado, como 20 una primera fase, la oxidación de óxido nítrico, en ellas contenido, con el propósito de convertir cuando menos una mitad de dicho óxido nítrico en óxidos de nitrógeno de superior valencia positiva. Semejante proceso de oxidación 25



24

20 9986

5 por separado requiere enfriamiento de los gases y retención de los mismos, en un recipiente a prueba de ácidos, durante un espacio de tiempo o necesita el contacto de los gases con un catalizador de gran masa, pudiendo cualquiera de ambos procedimientos incrementar de tal modo el costo del producto final que convierta el proceso en impracticable económicamente.

10 Por tanto, un objeto del presente invento consiste en proporcionar un proceso para la recuperación de óxidos de nitrógeno, en forma concentrada, desde mezclas gaseosas del tipo arriba referido, que no requiera oxidación preliminar del óxido nítrico contenido en la mezcla gaseosa.

15 Otro objetivo consiste en proporcionar un proceso, rápidamente actuante, para la reacción del óxido nítrico y del oxígeno directamente con absorbentes alcalinos, sin necesitar la previa oxidación de tal óxido nítrico, o inclusive de una parte del mismo, en una operación separada, para dar óxidos de valencia superior.

20 También es otro objetivo el proporcionar un proceso para la recuperación del componente de óxido de nitrógeno de una mezcla gaseosa del tipo arriba referido, que resulte eficiente para convertir, en una sola operación, el óxido nítrico, contenido en dicha mezcla gaseosa, en sales nitrogenadas sin necesidad de interponer un proceso de oxidación separado del óxido nítrico con anterioridad al contacto de dicha mezcla gaseosa con un absorbente alcalino.



20 9986

5 Cuando el óxido nítrico, contenido en la mezcla gaseosa del tipo antes referido era oxidado en una fase separada del proceso - como se sugirió antes del presente invento - y la mezcla resultante de óxido nítrico residual y óxidos del nitrógeno de superior valencia era puesta en contacto con absorbentes alcalinos, dicha mezcla de óxidos de nitrógeno reaccionaba con los absorbentes alcalinos para formar nitritos o una mezcla de nitritos y nitratos.

10 Es frecuentemente deseable, no obstante, en la práctica, obtener solamente nitratos por causa de que los nitratos pueden ser fácilmente transformados en ácido nítrico, mientras que convertir nitritos en ácido nítrico constituye un proceso más costoso y complejo. Asimismo, mientras que los nitratos representan un fertilizante de valor elevado, los nitritos pueden ser realmente perjudiciales para las plantas.

15 En consecuencia, otro objetivo importante de nuestro invento consiste en suministrar un proceso que resulte eficaz para convertir una sola operación y sin un proceso de oxidación separado - óxidos nítrico directamente en nitratos con exclusión práctica de los nitritos.

20 A partir de los nitratos o nitritos, formados de acuerdo con este invento, los óxidos de nitrógeno pueden ser recuperados fácilmente en forma concentrada, por descomposición de dichas sales nitrogenadas, descomposición que puede, por ejemplo, efectuarse sometiendo dichas sales a elevadas temperaturas.

25 Un objetivo ulterior de este invento consis-



1957

20 9986

5 te en proporcionar un proceso de recuperación del óxido de nitrógeno, del tipo antes referido, en el que la sustancia inicialmente empleada para convertir el óxido nítrico en sales de nitrógeno, es automáticamente recuperada en condiciones para volverla a usar por descomposición de las sales nitrogenadas formadas de acuerdo con este invento y pueda, por tanto, ser reemplazada continuamente para separar el óxido nítrico de la mezcla gaseosa.

10 Hemos descubierto que el óxido nítrico - que forma la mayor parte de los óxidos de nitrógeno contenidos en las mezclas gaseosas del tipo arriba mencionado - puede ser convertido - directamente y sin previa oxidación per separado de una parte del mismo - en sales nitrogenadas mediante conducción de dicha mezcla gaseosa a ciertas temperaturas elevadas a través de una masa formada por un catalizador provocador de una oxidación y un absorbente alcalino-masa que denominaremos aquí en lo sucesivo "Oxorbente" por razones de simplicidad. En esta operación el óxido nítrico y el oxígeno, contenidos en la mezcla gaseosa, reaccionan directa y rápidamente con el "oxorbente" para formar sales nitrogenadas. Los óxidos de nitrógeno pueden ser fácilmente liberados y recuperados, desde la masa resultante, en forma concentrada, sometiendo dicha masa a temperaturas superiores todavía que aquellas a las que el óxido nítrico y el oxígeno reaccionaron con el "oxorbente" y la masa residual puede ser empleada después de nuevo como "oxorbente" de suerte que la misma cantidad de "oxorbente" puede ser re-emplazada continuamente para separar el

15

20

25



24 JUN 1945
20 9986

5
óxido nítrico de la mezcla gaseosa. En la disposición preferente de nuestro invento, somos capaces, no solamente de convertir el óxido nítrico en sales nitrogenadas, directa y rápidamente, sin previa oxidación como proceso separado, sino también - previa adecuada elección del catalizador, el absorbente alcalino y la temperatura de la operación - podemos obtener un producto que contenga solamente nitratos con exclusión práctica de los nitritos.

10
Al seleccionar los constituyentes de un "oxsorbente" de acuerdo con el invento, es importante que sean usados solo los catalizadores favorecedores de la oxidación y los absorbentes alcalinos, conjuntamente, que posean gamas de temperatura efectivas coincidentes o solapadas. También se tendrá cuidado de usar solamente los
15
constituyentes que no tengan una excesiva influencia fundente, unos sobre otros, a la temperatura de la operación, ya que un "oxsorbente" fundido o vidriado habrá perdido la mayor parte o toda su eficacia. Si por una razón cualquiera fuese deseable el empleo de constituyentes que poseyeran un efecto fundente o licuante uno sobre otro, el
20
"oxsorbente" adecuado se depositaría sobre un soporte conveniente de tal modo que representase una amplia superficie a la mezcla gaseosa con objeto de preservar su capacidad de absorción.

25
Se prepara un "oxsorbente" preferido calentando, con agitación, 2 moles de nitrato sódico (NaNO_3) y 1.1 moles de óxido férrico (Fe_2O_3) a una temperatura dentro de la gama desde 700°C . hasta 900°C ., hasta que los óxi-



20 9986

5 dos de nitrógeno sean ampliamente consumidos y el contenido de N_2O_5 del residuo importe solamente cerca del 10% del peso. La mezcla resultante contiene 1 mol de óxido de sodio y 1.1 moles de óxido férrico. Sin embargo, la razón

10 molar de los ingredientes no resulta crítica y puede variar desde por lo menos 1:1 hasta 1:2.4. Al referirnos al "oxsorbente" como a una "mezcla" no queremos significar que los constituyentes del "oxsorbente" (tales como por ejemplo, el óxido de sodio y el óxido férrico, arriba mencionados) se hallen presentes necesariamente en forma de mezcla física. Aunque realmente puedan existir en forma de mezcla física, es también posible que, en parte cuando menos, puedan figurar dentro de combinaciones químicas. En consecuencia, siempre que el "oxsorbente" de la invención

15 sea mencionado, en estas páginas, como una "mezcla" o una "masa" en la descripción y en las reivindicaciones, deben interpretarse estos términos como significando, bien una mezcla física o una combinación química o bien como ambas cosas. Cuando óxido nítrico se pone en contacto con el

20 "oxsorbente" arriba descrito en presencia de oxígeno libre, dentro de una gama de temperatura desde 300° hasta 500° C., y preferiblemente 400° C. el óxido nítrico es convertido rápidamente en nitrato, con solo, trazas de nitrito en el producto resultante.

25 Nos es imposible explicar, con seguridad, el mecanismo químico gracias al cual el método descrito transforma el óxido nítrico en nitrato. Considerando la conversión rápida y directa del óxido nítrico en sales ni-



20 9986

5 trogenadas, resulta posible que, mediante el uso coincidente de un catalizador, promotor de la oxidación y un absorbente alcalino, en mezcla íntima, a temperaturas dentro de la gama eficiente para la catálisis y la absorción, los
10 óxidos de nitrógeno de valencia más alta, nuevamente formados, reaccionen con el absorbente alcalino tan rápidamente como ellos mismos se forman y, por tanto, resulten continuamente eliminados de la fase gaseosa con extrema rapidez, de modo que, a pesar del bajo valor de equilibrio de algunos de los óxidos de nitrógeno de superior valencia, dicho valor de equilibrio no se alcanza nunca, lo que posibilita la rápida conversión del óxido nítrico en sales nitrogenadas, a través de un estado intermedio momentáneo en que el óxido nítrico es convertido en óxido de nitrógeno
15 de más alta valencia. En otras palabras, gracias al uso concurrente de un catalizador, promotor de oxidación, y de un absorbente alcalino, en íntima mezcla, dentro de una gama de temperatura eficiente para la catálisis y la absorción, las reacciones de oxidación y absorción se telescopan, con el resultado de que la primera citada reacción alcanza esencialmente una integridad que no podría obtener
20 por sí sola, y que solo alcanza en virtud de una separación continua y rápida de los óxidos de nitrógeno de valencia más elevada.

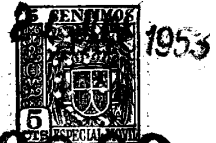
25 En una disposición ejemplar del invento, una mezcla gaseosa del tipo citado conteniendo 0,7% de ácido nítrico fué puesta en contacto con 7,8 gramos de un "absorbente" compuesto de óxido sódico y óxido férrico y prepara-



20 9986

de la manera antes descrita, excepto en que la razón entre óxido sódico y óxido férrico fué de 1 : 1. La mezcla gaseosa fué conducida a través del "oxsorbente" a una velocidad superficial de 0,14 metros por segundo (medidos a 5 15,5° C. y a una presión de 1 atmósfera) durante un periodo de 135 minutos. La superficie de la masa de "oxsorbente" normal a la corriente de gas era de tal valor que dejaba pasar 4,5 m³ de la mezcla por minuto y la temperatura era mantenida dentro de la gama de 330° C. a 440° C. 10 Después de 135 minutos el peso de la masa de "oxsorbente" había aumentado en el 45,5% y un análisis de dicha masa incrementada mostraba que su composición era de 50.1% de óxido férrico, 46,1% de nitrato sódico y solamente de 0,28% de nitrato sódico, esaxiclo compuesto el resto de algunas 15 impurezas. Dicha masa puede, bien ser usada directamente como un fertilizante o puede ser lixiviada con agua para separar el nitrato del óxido férrico. En la disposición preferente del invento, no obstante, los óxidos de nitrógeno son recuperados, en forma concentrada, desde dicha 20 masa sometiendo a temperaturas del orden de 700° C. Encontróse que la masa residual resultaba eficaz como "oxsorbente" en el espíritu del presente invento de suerte que la misma sustancia pudo ser re-emplada continuamente para recuperar el óxido nítrico desde la mezcla gaseosa.

25 La proporción en que el óxido nítrico es absorbido desde la mezcla gaseosa, de acuerdo con el invento, depende rigurosamente de la temperatura y se duplica por cada incremento de 30° C. de temperatura aproximadamente, dentro del grado de temperatura entre 330° a 440° C.



20 99 86

Otro ejemplo puede servir para ilustrar cuan completa y rápidamente el óxido nítrico puede ser separado desde las mezclas gaseosas del tipo antes mencionado, mediante el proceso de la presente invención, cuando se efectúa a la temperatura adecuada. En este segundo ejemplo, una mezcla gaseosa conteniendo 1.9% de óxido nítrico fué conducida a través de 25 gramos del mismo "oxsorbente" que se ha descrito en el primer ejemplo, y a la misma velocidad y con idéntica proporción de paso. Se dispuso que el contacto entre la mezcla gaseosa y el "oxsorbente" tuviese lugar en un cauce fluidificado de profundidad media de cerca de 100 mm. El grado en el que el óxido nítrico fué eliminado de la mezcla gaseosa se ilustra mejor en el Cuadro siguiente:

Tiempo en minutos.-	Temperatura	% de NO separado de la corriente gaseosa.	Aumento del peso total "oxsorbente"
5	465	57,9	2,2 %
5	460	84,9	5,4 %
5	453	99,2	9,2 %
10	468	85,9	15,7 %
15	460	92,1	19,6 %

El tiempo de pasode la mezcla gaseosa a través del "oxsorbente" fué calculado para que fuera solamente cerca de 1/6 de segundo pero después de un periodo de



20 99 86

introducción de cerca de 10 minutos el contenido de óxido nítrico de la mezcla gaseosa era separado de tal mezcla con una tan alta eficiencia como el 99%, según demuestra el precedente cuadro.

5 En otros dos ejemplos prácticos, los "oxsorbentes" fueron preparados respectivamente con óxido de cobalto y nitrato de calcio y con óxido de níquel y nitrato de calcio, siendo la proporción molar del óxido cálcico respecto a óxido metálico en transición, en el producto final, de cerca de 1 : 1. Estos "oxsorbentes" se demostraron ser eficaces en el sentido arriba descrito, siendo sus gamas de temperatura para la absorción y regeneración respectivamente, similares a las del "oxsorbente" compuesto de óxido de sodio y óxido férrico.

15 Aunque hemos utilizado óxido de calcio y óxido de sodio, como absorbentes alcalinos, en los ejemplos anteriormente expuestos, debe entenderse que otros metales alcalinos o alcalinotérreos pueden ser empleados, con éxito, conforme al espíritu de este invento. Asimismo, aunque hemos expuesto el proceso de nuestra invención con referencia particular a la recuperación de los óxidos de nitrógeno, producidos por procesos que implican la fijación directa del nitrógeno atmosférico, debe sobreentenderse que la utilidad de nuestro proceso no se limita a mezclas gaseosas del tipo mencionado, sino que puede ser adaptado fácilmente para utilizarlo en la recuperación de óxidos de nitrógeno desde otras mezclas gaseosas, tales como las que resultan de los procesos de oxidación amoniacal.



- N O T A -

20 9986

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 12.- El método de conversión catalítica del óxido nítrico, mediante una sola operación, en sal nitrigenada, que comprende: la puesta en contacto del óxido nítrico, en presencia de oxígeno libre, con una mezcla de un catalizador favorecedor de la oxidación, y un absorbente
10 alcalino, a una temperatura dentro de la gama efectiva para la catalisis y la absorción.

 22.- El método de conversión del óxido nítrico, mediante una sola operación, en sal nitrogenada, método que comprende: la puesta en contacto del óxido nítrico,
15 en presencia de oxígeno libre, con una mezcla de un óxido, seleccionado dentro del grupo: óxido férrico, óxido de níquel, óxido de cobalto y un absorbente alcalino a una temperatura elevada, eficaz para la absorción.

 32.- El método de conversión de óxido nítrico directamente en nitrato, método que comprende: la
20 puesta en contacto del óxido nítrico, en presencia de oxígeno libre, con una mezcla de óxido férrico y óxido sódico, conteniendo, por lo menos, un mol de óxido férrico por



20 9986

cada mol de óxido sódico, a temperaturas dentro del grado de 300° C. a 500° C.

5 42.- El método de recuperación del componente de óxido de nitrógeno, una mezcla gaseosa, conteniendo oxígeno (en la que dicho componente de óxido de nitrógeno existe primariamente en forma de óxido nítrico) método que comprende: el paso de una mezcla gaseosa a través de una masa conteniendo un catalizador oxidante, un absorbente alcalino, a una temperatura dentro del grado eficiente para la catálisis y la absorción.

10 52.- El método de recuperación del componente de óxido de nitrógeno, de una mezcla gaseosa, conteniendo oxígeno (en la que dicho componente de óxido de nitrógeno existe primariamente en forma de óxido nítrico) método que comprende: el paso de una mezcla gaseosa a través de una masa, conteniendo un óxido, seleccionado dentro del grupo: óxido férrico, óxido de níquel, óxido de cobalto, y un absorbente alcalino a una elevada temperatura, eficaz para la absorción.

20 62.- El método de recuperación del componente de óxido de nitrógeno de una mezcla gaseosa, conteniendo oxígeno (en la que dicho componente de óxido de nitrógeno existe primariamente en forma de óxido nítrico) método que comprende: el paso de la mezcla gaseosa a través de una masa conteniendo óxido férrico y óxido de sodio, a una temperatura del orden de 300° C. a 500° C.

25 72.- El método de conversión de óxido nítrico directamente en sal nitrogenada, comprendiendo: la



24 JUN 1953

20 99 86

5 exposición del óxido nítrico - en una atmósfera conteniendo oxígeno - a un catalizador, favorecedor de la oxidación, en presencia de un absorbente alcalino, para combinar continuamente el óxido de nitrógeno, de alta valencia, nuevamente formado, manteniendo así dicho óxido de nitrógeno, de alta valencia, continuamente por debajo del valor de equilibrio.

10 8º.- El método de conversión de óxido nítrico directamente y en una sola operación, en nitrato con la exclusión práctica de nitritos, método que comprende: la puesta en contacto del óxido nítrico, en presencia de oxígeno libre, conjuntamente con óxido férrico y óxido sédico a una temperatura, dentro del orden de 300° C. hasta 500° C.

15 9º.- Un método de recuperar óxidos de nitrógeno diluidos de mezclas gaseosas.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

20 La presente Memoria consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 24 JUN. 1953
P. A.

Alberto de Ezabara

Alto